



TITLE:

ミカン科Xanthoxylum属植物のアルカロイド研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

石井, 永

CITATION:

石井, 永. ミカン科Xanthoxylum属植物のアルカロイド研究. 京都大学, 1961, 薬学博士

ISSUE DATE:

1961-09-26

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210805>

RIGHT:

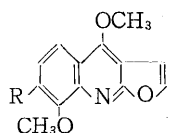
氏名	石 井 永 いし い ひさし
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 18 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	ミカン科 <i>Xanthoxylum</i> 属植物のアルカロイド研究

論文調査委員 (主 査) 教授 富田 真雄 教授 上尾庄次郎 教授 井上 博之

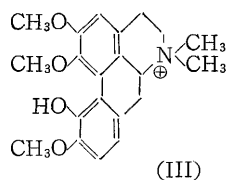
論 文 内 容 の 要 旨

ミカン科 *Xanthoxylum* 属植物のアルカロイド研究については最近 Hughes らはオーストラリア産 *X. brachyacanthum* F. MULL. および *X. veneficum* F. M. BAIL. より既知の第三級塩基 skimmianine (I) および γ -fagarine (II) 以外に水溶性第四級塩基 menisperine (III) も含有することを報告している。一方 Deulofeu らは *Xanthoxylum* と近縁な *Fagara* に属する *Fagara coco* (GILL) ENGL. にも skimmianine, γ -fagarine のかわら menisperine (III) が含有されることを明らかにしている。これら外国産ミカン科植物に存在する水溶性第四級塩基である menisperine はすでに富田らによってツツラフジ科 (Menispermaceae) 植物であるコウモリカズラ *Menispermum dauricum* DC. より単離され、その構造も決定されたものである。

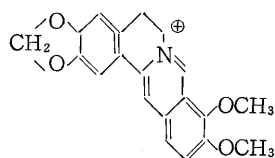
またわが国における *Xanthoxylum* 属植物に関するアルカロイド研究としては後藤による満洲産イヌザンショウ *Fagara mantchurica* HONDA (*X. schinifolium* SIEB. et ZUCC.) の皮部より skimmianine (I) を、また根皮より skimmianine 以外に berberine (IV) を単離証明した研究以外は全くおこなわれていない。ここにおいて著者は主な本邦産 *Xanthoxylum* 属植物のうち四種、一変種の合計五種の植物についてアルカロイドの検索をおこなった結果、以下に述べるような新知見を得た。



(I) : R = CH₃O
(II) : R = H



(III)



(IV)

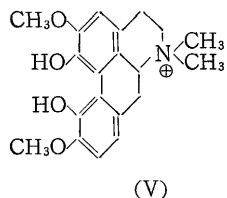
〔 I 〕 本邦産 *Xanthoxylum* 属植物のアルカロイド検索

(1) サンショウ *Xanthoxylum piperitum* (LINN.) DC. 根部より水溶第四級塩基として magnoflorine

(V) のかわら微量の styphnate mp263° (decomp) 塩基 (構造未詳) を単離し、茎部にも上記2種の塩基が含有されることを確認した。

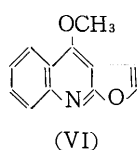
(2) アサクラザンシヨウ *Xanthoxylum piperitum* (LINN.) DC. var. *inerm*e MAKINO

通常栽培されるアサクラザンシヨウはサンシヨウの台木にアサクラザンシヨウを接木したものである。



台木の部分である根部には magnoflorine (V) が存在するのに反して本来のアサクラザンシヨウである接木をほどこした茎部には magnoflorine は含有されず、別に上述サンシヨウに含有されると同一の styphnate mp263° (decomp) 塩基 (構造未詳) 少量が含有されるのみであることと明らかにした。

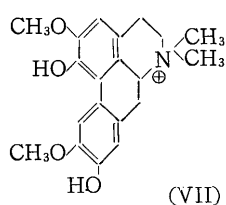
(3) フユザンシヨウ *Xanthoxylum planispium* SIEB. et ZCUU. 皮部からは XPQE. base I (仮称)



(構造未詳) を、根部からは第三級塩基として skimmianine (I), dictamnine (VI) ならびに γ -fagarine (II) を単離確認、第四級塩基としては magnoflorine (V) 以外に一新塩基 xanthoplanine (IX) を単離した。さらに木部にも magnoflorine (V) ならびに一新塩基 xanthoplanine (IX) が含有されることを明らかにした。

(4) カラスザンシヨウ *Xanthoxylum ailanthoides* SIEB. et ZUCC. (*Fagara ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.)

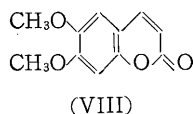
皮部より laurifoline (VII) を単離証明し、木部からは第三級塩基として skimmianine (I), dictamnine



(VI) を、また第四級塩基としては magnoflorine (V) の存在を確認した。

(5) イヌザンシヨウ *Xanthoxylum schinifolium* SIEB. et ZUCC. (*Fagara schinifolia* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.)

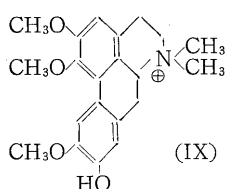
皮部より第三級塩基である skimmianine (I) のほかに中性物質である aesculetin dimethylether (VIII)



の存在を確認した。水溶性第四級塩基も存在するが抽出操作中においてすでに分解するきわめて不安定な塩基であることを認めた。

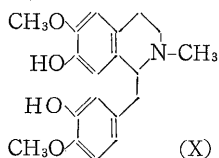
〔II〕一新水溶性第四級塩基 xanthoplanine の構造

xanthoplanine はフユザンシヨウ *X. planispium* SIEB. et ZUCC. の根部および木部より初めて単離され



た一新水溶性第四級塩基である。著者は諸種の分解反応をおこなった結果、本塩基の構造が (IX) 式で表示されることを決定することができた。すなわち本塩基は aporphine 型塩基に属し N,N-dimethylaurotetanine に相当する。すなわち著者は上述5種の本邦産 *Xanthoxylum* 属植物を検索の結果 aporphine 型第四級塩基として magnoflorine (V), laurifoline

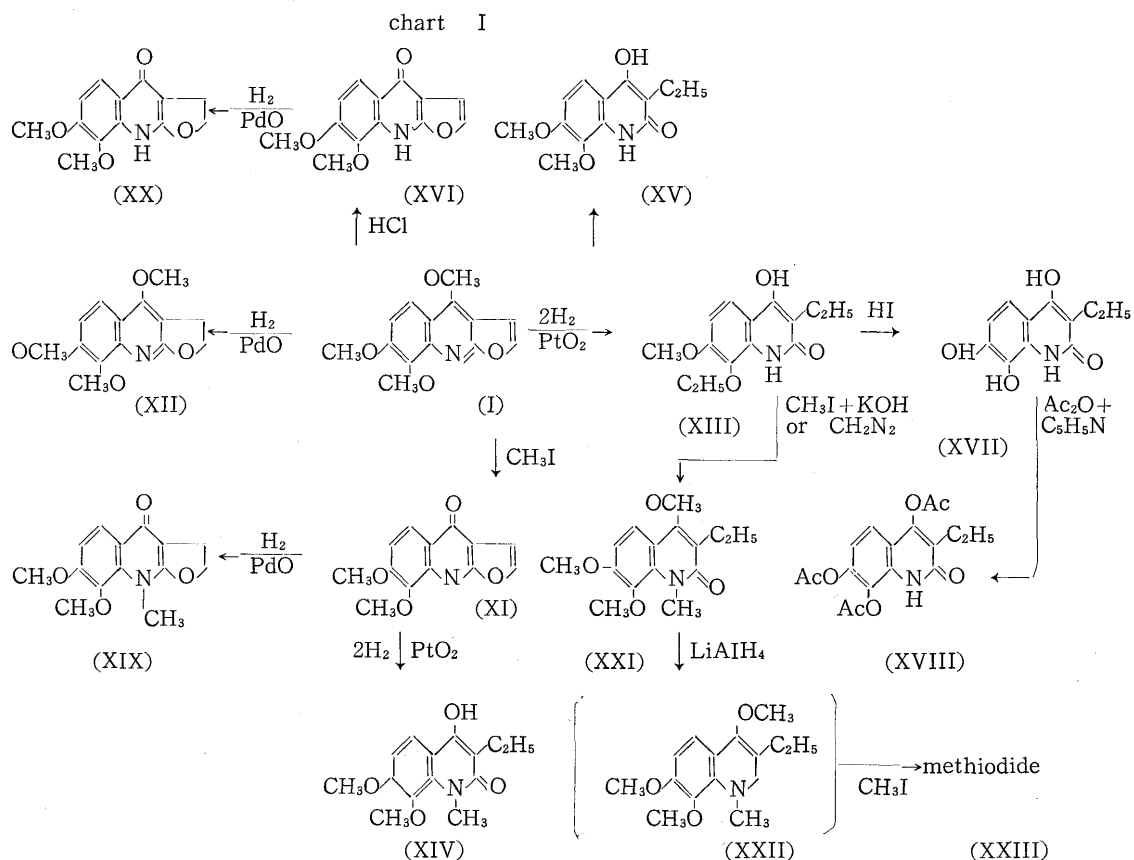
(VII) および xanthoplanine (IX) の三種が存在し menisperine (III) は含有しないことを確認したが、

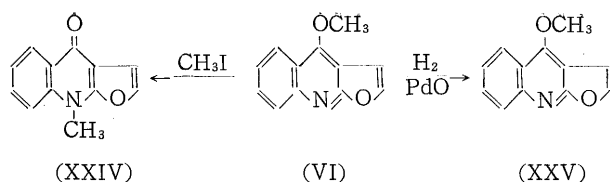


(X)

これに反しオーストラリア産の *X. brachyacanthum* F. MUELL. ならびに *X. veneficum* F. M. BAIL. からは同じく aporphine 型塩基として menisperine (III) のみが単離されている。これらの四種の塩基はいずれも (X) 型の benzyltetrahydroisoquinoline 型塩基より植物生体内において生成されると推定されることから、これら四種の塩基が同一の属の植物に存在することは植物生理学上興味ある事実である。

〔Ⅲ〕 Skimmianine 還元成績体の合成とそれらの赤外部および紫外外部吸収スペクトル
chart I にしたがって skimmianine (I) の還元成績体の合成を追試して isoskimmianine (XI), dihydroskimmianine (XII), tetrahydroskimmianine (XIII), tetrahydroisoskimmianine (XIV), tetrahydronorskimmianine (XV), norskimmianine (XVI), tridemethyltetrahydroskimmianine (XVII), triacetyltrimethyltetrahydroskimmianine (XVIII) を合成し、さらに今回新たに dihydroisoskimmianine (XIX), dihydronorskimmianine (XX), N-methyltetrahydroskimmianine (XXI), N-methylhexahydroskimmianine methiodide (XXIII) を合成した。またこれらの誘導体の性質を比較検討するために関連化合物である isodictamnine (XXIV) および dihydrodictamnine (XXV) の合成を追試した。





(1) Skimmianine 還元成績体ならびにその関連化合物の赤外部吸収スペクトル

Witkop らによって提唱された赤外部吸収スペクトルの carbonyl band による 2-quinolone 体 ($1660\sim 1650\text{cm}^{-1}$) と 4-quinolone 体 ($1630\sim 1620\text{cm}^{-1}$) の判別法を検討するために上に合成した各誘導体の carbonyl band の位置を比較した結果、2-quinolone 体と 4-quinolone 体の区別を carbonyl band によっておこなうことは適当ではなく、しかも carbonyl 基を持たない数種の quinoline 誘導体もこの領域に強い吸収を有することを明らかにした。

(2) Skimmianine 誘導体の紫外外部吸収スペクトル

上に合成した skimmianine の誘導体を furoquinoline 系, dihydrofuroquinoline 系, tetrahydrofuroquinoline 系の三群に分類し、これらの各誘導体の紫外外部吸収スペクトルを系統的に EtOH 溶液, 0.01NHCl -EtOH 溶液, INHCl -EtOH 溶液および INHCl 溶液において測定した。その結果 4-hydroxyquinoline 型構造と 4-quinolone 型構造とのあいだに tautomerism が存在し得るような化合物 (たとえば norskimmianine (XVI), dihydronorskimmianine (XX)) が EtOH 溶液中では 4-quinolone 型の構造であることを証明した。

さらにこれら誘導体の酸性溶液中での UV を検討し、このうちで塩類の形として 4-hydroxyquinolinium 型と 4-quinolonium 型とが存在し得るような化合物 (たとえば isoskimmianine (XI), norskimmianine (XVI)) の酸性溶液中における UV は、塩類の形として 4-hydroxyquinolinium 型構造のみが可能な化合物 (たとえば skimmianine (I), dihydroskimmianine (XII)) の酸性溶液中の UV に一致することを見いだした。

また EtOH 溶液中の UV と 0.01NHCl -EtOH 溶液中での UV を比較した場合、何らの変化を示さない化合物のなかで、数種の化合物 (たとえば isoskimmianine (XI), tetrahydronorskimmianine (XV)) は溶液の酸性度をあげて INHCl -EtOH とすれば shift を示すことを明らかにし、現在まで酸性溶液中において shift を示さないとされている 2-quinolone 誘導体でも、十分に溶媒の酸性度をあげて quinolinium 型の塩類をつくれる液性の溶液中で UV を測定すれば当然 shift を示すものであることを明らかにした。

以上の結果現在までになされてきた 2-quinolone および 4-quinolone 誘導体の溶媒の液性の変化による shift にたいする議論には幾分混乱がみられるがこの混乱の原因は従来の研究が塩基の塩基性を無視して溶媒の溶性を規定せずにただ 2-quinolone 誘導体と 4-quinolone 誘導体とに大別して議論をおこなってきたためと思われる。

(3) Furoquinoline 誘導体ならびに base C (仮称) との紫外外部吸収スペクトルにおける関連性

著者はすでに同じミカン科に属する植物であるツルシキミ *Skimmia japonica* THUNB. var. *intermedia* KOMATSU form. *repens* (NAKAI) HARA から水溶性第四級塩基 base C (仮称) を単離しているが、本塩

基の基本骨格が dictamnine (VI) の還元成績体である dihydrodictamnine (XXV) と同じ骨格であることを明らかにし、このような furoquinolinium 型の水溶性第四級塩基が本邦産のミカン科植物中にも存在することを認めた。

以上の研究の結果、著者は従来研究の対象になっていなかった本邦産ミカン科植物 Xanthoxylum 属 5 種について含有アルカロイドを検索解明し、このうち一新第四級 aporphine 型塩基 Xanthoplanine の構造を明らかにした。ついでこの属に広く含有される skimmianine ならびに dictamnine の還元成績体を合成し、これらについて赤外部吸収スペクトルならびに紫外部吸収スペクトルを測定して新知見を得た。

論文審査の結果の要旨

本論文の内容は従来研究の対象になっていなかった本邦産ミカン科植物 Xanthoxylum 属 5 種について含有アルカロイドを検索解明し、このうち一新第四級塩基 Xanthoplanine の構造を明らかにした。ついでこの属に広く含有される skimmianine ならびに dictamnine の還元成績体を合成し、これらについて赤外部吸収スペクトルならびに紫外部吸収スペクトルを測定して新知見を得た。したがって本研究の内容はアルカロイド化学におけるこの領域において未知の一新分野を開拓したものである。

本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。